Beiträge zur Kenntnis

isomerer

Methenyl-phenyl-tolyl-amidine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Zwingenberger

aus Limbach in Sachsen.

Dresden

Druck von Woldemar Ulrich

1898.

Beiträge zur Kenntnis

isomerer

Methenyl-phenyl-tolyl-amidine.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Zwingenberger

aus Limbach in Sachsen.

Dresden
Druck von Woldemar Ulrich
1898.

Referent: Herr Prof. MICHAELIS.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Ausgeführt wurde nachfolgende Arbeit im org.-chem. Laboratorium der Königl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden auf Veranlassung von Herrn Privatdozenten Dr. R. Walther im Einverständnis mit Herrn Prof. Dr. E. von Meyer.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. E. von Meyer und Herrn Privatdozenten Dr. R. Walther, für die mir jederzeit gern von ihnen gewährte Unterstützung meinen allerverbindlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Beantwortung der Frage nach isomeren Stickstoffverbindungen gab in den letzten Jahren mehrfach Veranlassung zu ausgedehnten und interessanten Untersuchungen. Der Ursprung dieser Bewegung wurzelt in der Auffindung von isomeren Aldoximen[1]) der aromatischen Reihe. Die Zahl dieser Fälle wurde innerhalb kurzer Zeit stark vermehrt, es wurden Ketoxime[2]) dargestellt, an die sich dann Hydrazone[3]) anreihten. Während bei diesen obenerwähnten Fällen die Isomerie auf Strukturverschiedenheiten zurückgeführt werden konnte, war dies bei den von Miller & Plöchl[4]) aufgefundenen Anilderivaten des Acetaldehyds ausgeschlossen. Die Stickstoffisomerie, wie sie von v. Pechmann bei seinen Formazylverbindungen beobachtet wurde, fällt mit der der Anilverbindungen zusammen. Durch seine Untersuchungen kam v. Pechmann zur Anschauung, dafs die obenerwähnten Formazylphenyltolylverbindungen isomer, nicht identisch noch tautomer sind. Die Frage nach Stereoisomerie oder Strukturisomerie ist offen gelassen. Bei den Untersuchungen des genannten Autors

---

[1]) Beckmann, Ber. 22; 429, 516, 1531, 1588.
Goldschmidt, Ber. 23; 3112.
Hantzsch & Werner, Ber. 23; 1, 2764.
Hantzsch, Ber. 23; 2769. Ber. 24; 13, 1192.

[2]) Auwers & Meyer, Ber. 21; 3510. Ber. 22; 705.
Goldschmidt, Ber. 23; 2746.
Auwers & Dittrich, Ber. 22; 1996.
Hantzsch, Ber. 24; 51, 4018.
Smith, Ber. 24; 4025.

[3]) Hantzsch, Ber. 24; 3511. Ber. 26; 9.
Auwers & Meyer, Ber. 24; 4225.
Overton, Ber. 26; 18.

[4]) Miller & Plöchl, Ber. 25; 2020. Ber. 27; 1296.

über gemischte Amidine [1]) erhielt derselbe zwei isomere Benzenylphenyltolylamidine, die er trotz ihrer frappanten Ähnlichkeit für verschieden hält, da sie eine Schmelzpunktdifferenz von 5° besafsen. Die Derivate dieser Amidine wurden gleich. v. Pechmann sucht die Ursache hierzu in einer tautomeren Reaktionsfähigkeit und kam bei einer eingeflochtenen spekulativen Betrachtung zur Aufstellung der sogenannten virtuellen und funktionellen Tautomerie. Freilich wurde das experimentelle wie dieses Ergebnis hinfällig, als Marckwald den Autor darauf aufmerksam machte, dafs die Amidine nach dem Umkristallisieren aus Alkohol gleichen Schmelzpunkt haben, mithin identisch seien. v. Pechmann schlofs sich dieser Ansicht an. Ein ähnliches Resultat erzielte Wallach gelegentlich beim Studium über zwei isomere Äthenyl-o-p-tolylamidine,[2]) bei welchen er eine Schmelzpunktdifferenz von 2—3° festlegte, wogegen er erst übereinstimmende Zahlen gefunden, Wallach nahm die beiden als identisch an.

Man kann sich des Gedankens, dafs die beiden Amidine v. Pechmanns vor dem Umkristallisieren aus abs. Alkohol thatsächlich verschieden waren und dafs die beiden erst durch das Umkristallisieren aus abs. Alkohol gleich wurden, nicht erwehren, da bekanntlich Alkohol schon Umlagerungserscheinungen hervorgerufen hat. Eine kräftige Stütze findet diese Annahme in den folgenden Untersuchungen.

[1]) v. Pechmann, Ber. 27; 1699. Ber. 28; 869.
[2]) Wallach, Ann. d. Chem. 214, 209.
Wallach, Ber. 16; 148.

Methenylphenyl-p-tolylamidin.

$C_6H_5N{=}CH{-}NH.C_6H_4CH_3$.

Die aromatischen Methenylamidine $RN{=}CH{-}NHR_1$ lassen, mit aromatischen Basen RNH_2 in Reaktion gebracht, gemischte Amidine erwarten, indem die Base RNH_2, bezw. deren salzs. Salz, einen Rest im angewandten Amidin verdrängen wird. Nach Gleichung

$$C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_5 + C_6H_4{<}\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix} =$$
$$C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_4CH_3 + C_6H_5NH_2$$

müfste aus Methenyldiphenylamidin mit p-Toluidin ein Methenylphenyl-p-tolylamidin entstehen.

Zur Durchführung dieser Reaktion wurden 10 g Methenyldiphenylamidin mit 5,45 g p-Toluidin 30 Minuten lang auf 100° erhitzt, wodurch beide Substanzen in Lösung gingen, nach kurzem Abkühlen aber wieder erstarrten. Um die Masse von dem entstandenen Anilin zu befreien, wurde sie auf einen Thonteller gestrichen und sodann zur weiteren Reinigung aus einem Gemisch von 4 Teilen Petroläther und 1 Teil Benzol umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle wurden nochmals in heifsem Ligroin gelöst, aus welchem sich Nadeln vom Schmelzp. 120° ausschieden.

0,1592 g Substanz gaben bei 22° C. und 754 mm Druck 19,3 ccm N.

0,1813 g Substanz gaben 0,1049 g H_2O und 0,5310 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}N_2$	
C = 80,00 %	79,87 %
H = 6,66 %	6,42 %
N = 13,33 %	13,54 %.

In 50 ccm einer bei 13° C. gesättigten Petrolätherlösung waren von dem erhaltenen Amidin — 0,1897 g — gelöst.

Das Platindoppelsalz $\left[\begin{matrix}C_6H_5N \\ C_6H_4NH\end{matrix}\!\!>\!CH.HCl\right]_2PtCl_4$

wurde erhalten durch Lösen des erhaltenen Amidin in verdünnter heifser Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid; es bildet goldgelbe Blättchen vom Schmelzp. 213°.

0,0550 g des Salzes gaben 0,0128 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,27 %.

Das pikrinsaure Salz des Amidin war leicht zu erhalten durch Zusammenbringen des in Eisessig gelösten Amidin und in Eisessig gelöster Pikrinsäure, es scheiden sich sofort gelbe glänzende Nadeln ab vom Schmelzp. 178°.

0,0933 g Substanz gaben bei 14° C. und 745 mm Druck 12,8 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,94 %	15,80 %.

Die durch die Analyse gefundenen Zahlenwerte beweisen, dafs der aus Methenyldiphenylamidin mit p-Toluidin erhaltene Körper das erwartete Amidin ist, und p-Toluidin, da es stärker basisch ist als Anilin, demnach einen Rest aus dem Methenyldiphenylamidin verdrängt hat.

Methenylphenyl-p-tolylamidin.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}N{=}CH{-}NHC_6H_5.\\ CH_3\end{matrix}$$

Man konnte nun erwarten, dafs aus dem Methenyldi-p-tolylamidin durch salzs. Anilin ein Toluidinrest aus dem Amidin verdrängt und gegen einen Anilinrest ersetzt würde, unter der Annahme, dafs sich die Säure des Toluidins bemächtigt und den Eintritt des Anilinrestes ermöglicht.

Um den Nachweis hierfür zu bringen, wurden 10 g Methenyldi-p-tolylamidin mit 5,7 g salzs. Anilin in alkoholischer Lösung 30 Minuten lang auf 100° erhitzt. Analog der obigen Gleichung mufs hier folgende Umsetzung stattfinden:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\N=CH-NH.C_6H_4CH_3\end{cases}+C_6H_5NH_2.HCl=$$
$$C_6H_4\begin{cases}N=CH-NH.C_6H_5\\CH_3\end{cases}+C_6H_4\begin{cases}NH_2.HCl\\CH_3\end{cases}$$

Während des Abkühlens der Lösung schied sich aber das salzs. Salz des Amidins in feinen Nadeln ab, während freies p-Toluidin in Alkohol gelöst blieb; das erhaltene Amidin ist demnach stärker basisch als p-Toluidin. Die Kristalle wurden abgesaugt, mit etwas abs. Alkohol gewaschen und hierauf mit NH_3 zersetzt. Das abgeschiedene Amidin wurde auf einem Thonteller getrocknet und in Petroläther mit etwas Alkohol gelöst, aus welchem es in schönen derben Prismen vom Schmelzp. 132° auskristallisierte.

0,2041 g Substanz gaben bei 14° C. und 762 mm Druck 23,4 ccm N.

0,2082 g Substanz gaben 0,1306 g H_2O und 0,6113 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,07 %
H = 6,66 %	6,92 %
N = 13,33 %	13,50 %.

Eine bei 13° C. gesättigte Petrolätherlösung enthielt in 50 ccm — 0,0830 — des Körpers gelöst.

Um das Platindoppelsalz herzustellen, wurde das Amidin in heifsem Eisessig gelöst, mit conc. HCl versetzt und mit Platinchlorid gefällt, es bildet glänzende gelbe Blättchen und zeigt einen Schmelzp. von 217°.

0,1135 g des Salzes gaben 0,0267 g Pt.

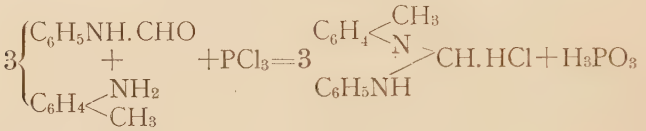
Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,36 %.

Das pikrinsaure Salz erhielt man durch Lösung des Amidin in heifsem Eisessig und Zusatz von in Eisessig gelöster Pikrinsäure; es schieden sich bald feine glänzende Nadeln aus vom Schmelzp. 209°.

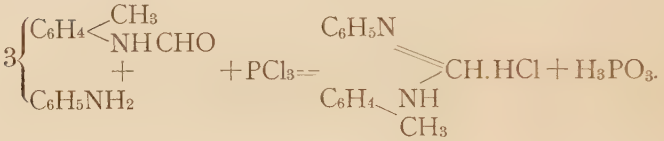
0,0651 g Substanz gaben bei 13,5° C. und 756 mm Druck 9,00 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,94 %	16,18 %.

Nun bleibt die Frage offen, ob die Base RNH_2 den Rest $RN=$ oder R_1NH verdrängt hat. Die eben durchgeführten Reaktionen geben keinen Aufschluſs darüber, ob die bis jetzt gebrauchte Formulierung der neuen Amidine die richtige ist. Um nun zu wissen, ob im ersten Falle der Rest $C_6H_5N=$ oder C_6H_5NH- durch das p-Toluidin verdrängt wurde, versuchte man die hergestellten Amidine auf einem anderen Wege, aus den entsprechenden Formylverbindungen und Basen durch Einwirkung von PCl_3 zu gewinnen. Es ist zu erwarten:



und



Nach der ersten Gleichung müſste das gemischte Amidin vom Schmelzp. 132°, nach der zweiten das vom Schmelzp. 120° entstehen.

Um das letztere darzustellen, verreibt man 5 g p-Formtoluid mit 3,6 g Anilin in einem Mörser, wobei man die Erscheinung beobachtet, daſs die entstandene Lösung bei weiterem Reiben erstarrt. Dieses feste Produkt trägt man unter fortwährendem Rühren in einen Überschuſs von PCl_3 ein, wobei unter lebhafter Reaktion das salzs. Salz des Amidins entsteht. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser versetzt, tüchtig umgerührt und der entstandene grün gefärbte Brei ca. 15 Minuten lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten saugt man ab, wäscht den Rückstand tüchtig mit Wasser und zersetzt ihn hierauf mit NH_3. Das Amidin scheidet sich dadurch als weiſse Masse ab, nach dem Trocknen wird es schnell in heiſsem Petroläther gelöst, aus welchem es in glänzenden weiſsen Nadeln vom Schmelzp. 98° ausscheidet. Das Amidin löst sich leicht in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

0,2456 g Substanz gaben bei 12° C. und 746 mm Druck 28,2 ccm N.

0,1754 g Substanz gaben 0,1071 g H_2O und 0,5144 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	79,98 %
H = 6,66 %	6,37 %
N = 13,33 %	13,35 %.

Das Platindoppelsalz wurde erhalten durch Fällen aus Eisessiglösung, es bildet gelbe glänzende Blättchen vom Schmelzp. 207°.

0,0894 g Substanz gaben 0,0209 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,37 %.

Das pikrinsaure Salz wurde aus Eisessiglösung mit in Eisessig gelöster Pikrinsäure gefällt, es bildet glänzende gelbe Nadeln, welche bei 196° schmelzen.

0,1300 g Substanz gaben bei 13,5° C. und 755 mm Druck 17,3 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,94 %	15,96 %.

Wendet man nun zur Darstellung des Amidins 132° 5 g Formanilid + 4,8 g p-Toluidin an, so wird beim Verreiben das Gemisch flüssig, trotzdem beide Substanzen feste Körper sind. Die weitere Darstellung ist analog der vorherbeschriebenen. Das abgeschiedene Amidin wird in heifsem Petroläther gelöst, aus welchem es in Form kleiner derber Prismen vom Schmelzp. 102°, bei schnellem Erhitzen bei 104°, ausfällt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin und Petroläther.

0,2843 g Substanz gaben bei 12° C. und 755 mm Druck 33,00 ccm N.

0,2227 g Substanz gaben 0,1237 g H_2O und 0,6544 g CO_2.

0,2159 g Substanz gaben 0,1285 g H_2O und 0,6338 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:		
	1.	2.	3.
C = 80,00 %	—	80,14 %	80,06 %
H = 6,66 %	—	6,17 %	6,58 %
N = 13,33 %	13,60 %	—	—

Das Platindoppelsalz wurde aus Eisessig in Form hellgelber glänzender Blättchen vom Schmelzp. 218° gefällt.

$0{,}_{1587}$ g des Salzes gaben $0{,}_{0369}$ g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt $23{,}_{42}$ %	$23{,}_{31}$ %.

Das pikrinsaure Salz des Amidins wurde wie das vorherbeschriebene gewonnen, es bildet gelbe glänzende Nadeln vom Schmelzp. 193°.

$0{,}_{1498}$ g Substanz gaben bei 13° C. und 748 mm Druck $20{,}_{6}$ ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N $15{,}_{94}$ %	$15{,}_{96}$ %.

Entgegen der Voraussetzung hat nun der zuletzt eingeschlagene Weg nicht zu den beiden ersten, sondern zu zwei neuen Amidinen geführt. Man könnte nun nach den Untersuchungen von v. Pechmann über Benzenylamidine wohl vermuten, dafs die beiden Amidine von 98° und 102° Schmelzpunkt bei so geringer Differenz identisch sind. Aber schon aus ihrem Verhalten beim Umkristallisieren geht hervor, dafs sie verschieden sind. Der Körper von 98° löst sich viel leichter in heifsem Petroläther, fällt schneller aus in weifsen Nadeln, der Körper von 102° löst sich dagegen schwerer und fällt langsam in kleinen derben Prismen aus. Eine Löslichkeitsbestimmung in Petroläther ergab, dafs von dem Amidin von 98° bedeutend mehr, die doppelte Menge, gelöst war; es war gelöst vom Amidin 98° in 50 ccm einer bei 10° C. gesättigten Petrolätherlösung — $0{,}_{3645}$ g — vom Amidin 102° in 50 ccm einer bei 10° C. gesättigten Petrolätherlösung — $0{,}_{2648}$ g —.

Das Amidin von 98° Schmelzp. geht aber durch Erhitzen in Petroläther in das von 102° über. 0,5 g desselben wurden in der gerade erforderlichen Menge Petroläther gelöst und erhitzt, so dafs die Lösung leicht ins Sieden kam. Nach dreistündigem Erhitzen wurde eine kleine Probe herausgenommen; die nach dem Verdampfen des Petroläthers zurückbleibende Substanz schmolz auffallender Weise bei 83—85°. Nach weiteren zwei Stunden hörte man mit dem Erhitzen der Lösung auf, aus welcher langsam derbe feste Prismen auskristallisierten, die bei 102° schmolzen.

Auch die Vermutung, dafs man auf einem der beschriebenen Wege zu höher molekularen Amidinen gelangt sei, bestätigte sich nicht. Deswegen wurden Molekulargewichtsbestimmungen aller vier Amidine angestellt, welche zum teil nach der Beckmannschen Methode durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann ausgeführt wurden. Während dieser Operation wurde beobachtet, dafs die Werte entschieden vom Druck abhängig sind; im Laufe der Untersuchung fiel der Druck von ca. 750 mm bis auf 739 mm, weshalb sie bis zum Eintreten eines normalen Druckes unterbrochen wurde.

Methenylphenyl-p-tolylamidin 120°.

Angewandt: 20,96 g Benzol.

	Gelöste Substanz:	Siedep. d. Benzols:	Siedep. d. Lösung:	Erhöhung:
1)	0,0872 g	2,145	2,20	0,055
2)	0,1819 g	2,145	2,26	0,115.

Molekulargewicht.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{14}H_{14}N_2$:	1.	2.
M 210	205	203.

Methenylphenyl-p-tolylamidin 132°.

Angewandt: 17,96 g Benzol.

	Gelöste Substanz:	Siedep. d. Benzols:	Siedep. d. Lösung:	Erhöhung:
1)	0,1128 g	2,21	2,28	0,07
2)	0,2297 g	2,21	2,38	0,17.

Molekulargewicht.

Berechnet	Gefunden:	
für $C_{14}H_{14}N_2$:	1.	2.
M 210	243	203.

Methenylphenyl-p-tolylamidin 98°.

Angewandt: 17,66 g Benzol.

	Gelöste Substanz:	Siedep. d. Benzols:	Siedep. d. Lösung:	Erhöhung:
1)	0,0935 g	2,15	2,22	0,07
2)	0,2020 g	2,15	2,285	0,135.

Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M 210	222	228.

Nachstehende Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Methode von Raoult durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann ausgeführt. Diese Methode wurde nur noch zu der später angegebenen Molekulargewichtsbestimmung des Methenyldiphenylamidin angewendet, da man bei steigender Concentration Gefahr läuft, dafs die Amidine bei der Abkühlung vorzeitig auskristallisieren und somit das Gefrieren des Benzols früher eintreten lassen.

Methenylphenyl-p-tolylamidin 102°.

Angewandt: 21,90 g Benzol.

	Gelöste Substanz:	Siedep. d. Benzols:	Siedep. d. Lösung:	Depression:
1)	0,1247 g	5,72	5,60	0,12
2)	0,2349 g	5,72	5,48	0,24
3)	0,3613 g	5,72	5,37	0,35.

Molekulargewicht.

Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden: 1.	2.	3.
M 210	228	227	229.

Für die Verschiedenheit der Amidine von 98° und 102° Schmelzpunkt spricht auch noch, dafs die Platinsalze in den Schmelzpunkten eine Differenz von 11°, die pikrinsauren eine von 3° zeigen.

Versuch, das Methenylmethyldiphenylamidin darzustellen.

$$C_6H_5N{=}CH{-}N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.\end{matrix}$$

Die Versuche, den oben beschriebenen vier Amidinen in dem Methenylmethyldiphenylamidin ein weiteres isomeres hinzuzufügen, ist stets von Mifserfolg begleitet gewesen.

Methenyldiphenylamidin wurde mit überschüssigem Jodmethyl drei Stunden lang auf 180° erhitzt. Die entstandene

rotgefärbte zähflüssige Masse wurde in heifsem Wasser gelöst, abgekühlt und durch Filtrieren von den abgeschiedenen schmierigen Ölen befreit. Beim Zersetzen mit NaOH trat ein geringer Niederschlag ein, der sich zusammenballte, aber schon während des Abfiltrierens sich zersetzte. Der Niederschlag zeigte Geruch nach Methylanilin, löste sich sehr leicht in Salzsäure und hatte demnach starke basische Eigenschaften. Weitere Ansätze von Diphenylamidin mit ca. einem Drittel Überschufs an Jodmethyl wurden drei bezw. zehn Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt, stets zeigten sie dieselbe zähe Flüssigkeit und verhielten sich stets wie der erste Ansatz.

Da sich das abgeschiedene feuchte Produkt stets zersetzte, wurde versucht, Wasser bei der Behandlung ganz auszuschliefsen und das entstandene jodwasserstoffsaure Salz mit alkoholischem Kali zu zersetzen. Es wurde Diphenylmethenylamidin mit der anderthalbfachen Menge des erforderlichen Jodmethyls zehn Stunden lang unter Druck auf 100° erhitzt. Dann wurde das überschüssige Jodmethyl auf dem Wasserbade verdampft, die rote zähe Flüssigkeit in Alkohol gelöst und das entstandene jodwasserstoffsaure Salz mit Äther gefällt. Wie vorher die wässrige Lösung wurde auch die alkoholische durch Erhitzen und schnelles Abkühlen möglichst von schmierigen Bestandteilen befreit. Sonderbarerweise erhielt man bei einer kleinen Probe alkoholischer Lösung, die mit Äther versetzt wurde, schöne weifse Kristalle, während bei Zusatz von Äther zur ganzen alkoholischen Lösung eine ölige Abscheidung eintrat. Die bei der kleinen Probe erhaltenen Kristalle zersetzten sich beim Behandeln mit wässriger Natronlauge.

Jodmethyl reagiert aber schon leicht in der Kälte; daher wurden ca. 3 g Diphenylmethenylamidin in kaltem abs. Alkohol und etwas Äther gelöst und mit einem Überschufs von Jodmethyl ruhig längere Zeit stehen gelassen. Nach einigen Tagen trat eine geringe Menge Kristalle in Form feiner Nadeln auf, verschwanden aber allmählich wieder in der Flüssigkeit, bis nach ca. 14 Tagen sich in einer Nacht eine ziemliche Menge feiner glänzender Blättchen vom Schmelzp. 205° ausschied. Eine kleine Probe wurde mit Natronlauge behandelt, worin sie

sich vollständig löste; weiter wurde eine Probe mit feuchtem Ag_2O verrührt, der dünne Brei filtriert und eingedampft, eine geringe Menge zurückbleibender Flüssigkeit erstarrte beim Abkühlen sofort. Man behandelte nun die ganze Menge mit Silberoxyd und erhielt zuletzt einen festen Rückstand von geringer Menge, der sich schnell zersetzte und einen starken Geruch nach Methylanilin zeigte.

Versuch, das Methenyläthyldiphenylamidin darzustellen.

$$C_6H_5N{=}CH{-}N\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5.\end{matrix}$$

Methenyldiphenylamidin wurde mit überschüssigem Jodäthyl ebenfalls drei Stunden lang auf 180° erhitzt und ergab eine rote zähe Flüssigkeit, welche genau wie die mit Jodmethyl erhaltene behandelt wurde, aber auch zu keinem Ziele führte.

Man erhitzte nun 5 g Methenyldiphenylamidin mit 25 g Jodäthyl zehn Stunden lang unter Druck auf 100°. Das überschüssige Jodäthyl wurde abgedampft und die zurückgebliebene rote Schmiere mit konz. Natronlauge zersetzt, was sehr langsam vor sich ging. Der entstandene weifse Körper wurde auf dem Thonteller getrocknet, sein Schmelzpunkt von 132° zeigte auf Methenyldiphenylamidin.

Aufserdem wurden 2,5 g Methenyldiphenylamidin mit einem Überschufs von Jodäthyl 3,5 Stunden lang auf 100° erhitzt, es fielen derbe Kristalle aus, die ein jodwasserstoffsaures Salz waren und mit Natronlauge einen weifsen Körper lieferten, der trocken bei 133—135° schmolz. Es wurde nun nochmals etwas Jodäthyl zugesetzt und noch drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Beim Erkalten schieden sich in geringerer Menge Kristalle in Blättchenform aus; mit Natronlauge gaben sie einen weifsen Körper, der, getrocknet bei 95°, aus alkoholischer Lösung mit Wasser gefällt bei 135—136° schmolz, es war mithin Methenyldiphenylamidin. Die Benzollösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft und lieferte fast gar keinen Rückstand. Nach diesen Versuchen wurde die Darstellung des Äthylderivates aufgegeben.

Versuch, das Methenylacetyldiphenylamidin darzustellen.

$$C_6H_5N \quad CH-N\begin{cases} C_6H_5 \\ CO\,CH_3. \end{cases}$$

Zur Darstellung des Acetylderivates wurde Methenyldiphenylamidin mit Überschuſs von Acetamid über freier Flamme geschmolzen, wobei sich keinerlei Reaktion zeigte, NH_3 war nicht zu bemerken. Die Schmelze erstarrte sehr leicht; zur Entfernung des Acetamids löste man die Schmelze in Wasser, hierauf gab man Alkohol zu; aus der verdünnten alkoholischen Lösung schieden sich rasch Kristalle aus vom Schmelzp. 135°, sie waren unverändertes Ausgangsmaterial.

Ferner löste man Methenyldiphenylamidin in Pyridin und versetzte mit Acetylchlorid. Auf Zusatz von Wasser trat ein öliger Niederschlag ein, der nach längerem Stehen noch nicht kristallisiert war.

Diese Reaktionsunfähigkeit von Acetylchlorid auf Methenyldiphenylamidin legte den Gedanken nahe, den Einfluſs von Essigsäureanhydrid zu beobachten, es muſste der Prozeſs stattfinden nach der Gleichung:

$$C_6H_5N=CH-NH\,C_6H_5+CH_3CO.O.CO\,CH_3=$$
$$C_6H_5N-CH-N\begin{cases} C_6H_5+CH_3COOH \\ CO\,CH_3. \end{cases}$$

5 g Methenyldiphenylamidin wurden mit wenig Überschuſs von Essigsäureanhydrid vier Stunden lang auf 180° erhitzt. Es entstand eine braune ölige Flüssigkeit, welche von dem überschüssigen Essigsäureanhydrid durch Erhitzen mit Alkohol auf dem Wasserbade befreit wurde; nach Entweichen des gebildeten Essigäthers lieſs man den Rückstand abkühlen und erstarren. Die feste Masse wurde in Äther gelöst, zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht, die Lösung filtriert und mit Ligroin versetzt. Es schieden sich bald feine weiſse glänzende Kristalle vom Schmelzp. 111° ab, die sich durch Abspalten von Anilin beim Kochen in Wasser als Acetanilid zu erkennen gaben.

Zuletzt lieſs man noch Acetylchlorid auf Methenyldiphenylamidin in ätherischer Lösung einwirken; es fiel auf Zusatz von Acetylchlorid zur ätherischen Lösung des Amidins sofort

ein weifser Körper aus, der sich als salzs. Methenyldiphenylamidin erwies. In der ätherischen Lösung befand sich noch ein geringer Rückstand, der getrocknet bei 105° schmolz, nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 110°. Dem Schmelzpunkt nach war es Acetanilid, der geringen Menge wegen wurde eine weitere Untersuchung unterlassen.

Versuch, das Methenylbenzoyldiphenylamidin darzustellen.

$$C_6H_5N{=}CH{-}N\begin{matrix}C_6H_5\\ CO\,C_6H_5.\end{matrix}$$

Man suchte das Benzoylderivat durch Behandeln des Methenyldiphenylamidin in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid zu gewinnen. Eine konzentrierte Lösung des Amidins in Pyridin wurde mit Benzoylchlorid versetzt, bei Zugabe von Wasser trat ein reichlicher öliger Niederschlag ein, der bald erstarrte. Der Kristallbrei wurde mit Salzsäure gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt. Die ausgeschiedenen Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 135°, waren somit unverändertes Ausgangsprodukt.

Aufserdem suchte man das Benzoylderivat durch Einwirken von Benzoylchlorid auf Methenyldiphenylamidin in ätherischer Lösung zu gewinnen. Zu einer ätherischen Lösung von Methenyldiphenylamidin wurde Benzoylchlorid im Überschufs gegeben. Sofort schieden sich feine weifse Nadeln ab, die das salzs. Salz einer Base waren und bei 220° noch nicht schmolzen. Durch Zersetzen mit Natronlauge erhielt man die Base, welche nach mehrmaligem Umkristallisieren keinen konstanten Schmelzpunkt zeigte, sie schmolz zwischen 107—114°.

1) 0,1725 g Substanz gaben bei 10° C. und 750 mm Druck 19,1 ccm N.

2) 0,1122 g Substanz gaben bei 10° C. und 750 mm Druck 15,2 ccm N.

3) 0,1631 g Substanz gaben 0,0873 g H_2O und 0,4760 g CO_2.

Auf $C_{13}H_{12}N_2$ berechnet:	Gefunden: 1.	2.	3.
C = 79,58 %	—	—	79,59 %
H = 6,12 %	—	—	5,94 %
N = 14,28 %	13,07 %	12,65 %	—

Die ätherische benzoylchloridhaltige Lösung wurde eingedampft, es blieb eine ziemliche Menge feiner weifser Blättchen zurück, die, auf dem Thonteller getrocknet, bei 156° schmolzen. Löste man die Blättchen in Alkohol und fällte sie mit Wasser, so schieden sie sich ebenfalls in Form weifser glänzender Blättchen vom Schmelzp. 156°. Die Bildung von Acetanilid bei dem Acetylderivat liefs vermuten, dafs der entstandene Körper Benzanilid sei.

0,1911 g Substanz gaben bei 10° C. und 754 mm Druck 11,8 ccm N.

0,1334 g Substanz gaben 0,0690 g H_2O und 0,3902 g CO_2.

Berechnet auf $C_{13}H_{11}NO$:	Gefunden:
C = 79,18 %	79,09 %
H = 5,58 %	5,74 %
N = 7,10 %	7,32 %.

Die Analyse bestätigte somit, dafs der in der ätherischen Lösung befindliche Körper Benzanilid, der sich sofort ausscheidende salzs. Methenyldiphenylamidin war. Die bei den beiden N-Bestimmungen auftretende Abweichung von 1,2 bis 1,6 % vom theoretischen Gehalt ist jedenfalls dadurch zu erklären, dafs das sich ausgeschiedene Methenyldiphenylamidin geringe Mengen Benzanilid enthielt.

Verhalten des Methenyldiphenylamidin gegen Salpetersäure.

Methenyldiphenylamidin löste man in rauchender Salpetersäure und liefs es zwölf Stunden lang ruhig stehen; hierauf fällte man mit H_2O. Es schieden sich gelbliche Flocken ab, die, in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt, dunkelgelbe Nadeln vom Schmelzp. 144° bildeten. Die Stickstoffbestimmung ergab, dafs sich p-Nitranilin gebildet hatte.

0,1822 g Substanz gaben bei 10° C. und 755 mm Druck 31,1 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 20,28 %	20,26 %.

Versuch, Methenyldiphenylamidin mit Phenylisocyanat zu verbinden.

Das Phenylisocyanat läfst seiner Konstitution nach eine Verbindung mit Methenyldiphenylamidin wohl erwarten.

1 g Methenyldiphenylamidin wurde mit Phenylisocyanat im Überschufs über freier Flamme erhitzt; aus der Lösung schieden sich allmählich lange Nadeln ab, welche, auf einem Thonteller getrocknet, bei 128° schmolzen. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolzen sie bei 135°, es war somit eine Reaktion zwischen beiden Substanzen nicht eingetreten, sondern das Ausgangsmaterial wieder erhalten.

Eine analoge Umsetzung wie oben hätte auch zwischen Phenylsenföl und Methenyldiphenylamidin stattfinden müssen, was aber nicht der Fall war.

Methenylphenylamidoxim.

Mit salzs. Hydroxylamin reagiert Methenyldiphenylamidin unter Bildung eines Methenylphenylamidoxims nach Gleichung:

$$C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_5 + OH.NH_2.HCl =$$
$$NOH{=}CH{-}NHC_6H_5 + C_6H_5NH_2.HCl.$$

Methenyldiphenylamidin mit salzs. Hydroxylamin giebt beim Erhitzen über freier Flamme in verdünnter alkoholischer Lösung einen in weifsen glänzenden Blättchen kristallisierenden Körper vom Schmelzp. 128—129°, welcher seinen Stickstoff aufserordentlich leicht abgiebt.

0,1675 g Substanz gaben bei 19° C. und 752 mm Druck 30,5 ccm N.

0,1893 g Substanz gaben 0,1087 g H_2O und 0,4275 g CO_2.

Berechnet auf $C_7H_8N_2O$:	Gefunden:
C = 61,76 %	61,59 %
H = 5,88 %	6,38 %
N = 20,58 %	20,61 %.

Methenyldiphenylhydrazoamidin.

$C_6H_5NH—N=CH—NHC_6H_5$.

3 g Methenyldiphenylamidin wurden mit Phenylhydrazin im Überschufs eine Stunde lang auf 100° erhitzt, wobei die Lösung eine blutrote Farbe annimmt. Beim Erkalten kristallisieren Blättchen aus, die durch anhaltendes Waschen mit Ligroin immer heller werden und sich nur sehr schwer rein erhalten lassen, sie behielten eine schwache gelbe Färbung und schmolzen bei 90—91°. Das entstandene Hydrazon zersetzt sich sehr leicht, auch im evakuierten Exsiccator läfst es sich nur kurze Zeit aufbewahren.

0,1048 g Substanz gaben bei 20,5° C. und 761 mm Druck 18,7 ccm N.

0,1355 g Substanz gaben 0,0779 g H_2O und 0,3663 g CO_2.

Berechnet auf $C_{13}H_{13}N_3$:	Gefunden:
C = 73,93 %	73,72 %
H = 6,16 %	6,38 %
N = 19,90 %	20,27 %.

Darstellung des Methenyldiphenylamidin

aus Formanilid + Anilin mit PCl_3.

$$3\begin{cases} C_6H_6NH.CHO \\ + \\ C_6H_5NH_2 \end{cases} + PCl_3 = 3\begin{matrix} C_6H_5N \\ \\ C_6H_5NH \end{matrix} \geqslant CH.HCl + H_3PO_3.$$

10 g Formanilid und 7,6 g Anilin werden zusammen verrieben in einen Überschufs von PCl_3 eingetragen, das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt, der entstandene grünliche Brei ca. 15 Minuten lang auf 100° erhitzt, sodann filtriert, mit H_2O gewaschen und mit NH_3 zersetzt. Das abgeschiedene Amidin wurde getrocknet und aus Alkohol und Petroläther umkristallisiert; die abgeschiedenen feinen Nadeln schmolzen bei 135°.

Zum Vergleich des aus 2 Mol. Anilin mit Orthoameisenäther und des aus Formanilid und Anilin mit PCl_3 hergestellten Methenyldiphenylamidin wurden Löslichkeitsbestimmungen und Molekulargewichtsbestimmungen gemacht, welche ergaben, dafs die auf beiden Wegen hergestellten Amidine identisch sind.

Von dem mit PCl_3 hergestellten Amidin waren in 50 ccm einer bei 9° C. gesättigten Petroläther lösung 0,0212 g, von dem mit Orthoameisenäther und Anilin hergestellten waren in 50 ccm einer bei 9° C. gesättigten Petroläther lösung 0,0200 g enthalten. Die Molekulargewichtsbestimmungen des mit PCl_3 dargestellten Amidins wurde im Apparate von Beckmann nach der Methode von Raoult durch Bestimmung der Gefrierpunkterniedrigung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ausgeführt.

Angewandt: 21,65 g Benzol.

	Angew. Substanz:	Gefrp. d. Benzols:	Gefrp. d. Lösung:	Depression:
1)	0,1019 g	5,72	5,60	0,12
2)	0,1880 g	5,72	5,51	0,21.

Molekulargewicht.

Berechnet auf $C_{13}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M 196	208	219.

Die Molekulargewichtsbestimmung des mit Orthoameisenäther gewonnenen, sowie die des Methenyldi-p-tolylamidin, wurden nach der Beckmannschen Methode der Bestimmung der Siedepunkterhöhung unter Anwendung von Benzol als Lösungsmittel im Apparate von Beckmann ausgeführt.

Angewandt: 18,90 g Benzol.

	Angew. Substanz:	Siedep. d. Benzols:	Siedep. d. Lösung:	Erhöhung:
1)	0,1024 g	2,21	2,28	0,07
2)	0,2033 g	2,21	2,35	0,14.

Molekulargewicht.

Berechnet auf $C_{13}H_{12}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M 196	208	214.

Das zur Darstellung des Amidins 132° verwendete Methenyldi-p-tolylamidin wurde aus 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Orthoameisenäther gewonnen.

Molekulargewichtsbestimmung.

Angewandt: 17,51 g Benzol.

	Angew. Substanz:	Siedep. d. Benzols:	Siedep. d. Lösung:	Erhöhung:
1)	0,1983 g	2,00	2,135	0,135
2)	0,4250 g	2,00	2,255	0,255.

Molekulargewicht.

Berechnet auf $C_{13}H_{10}N_2$:	Gefunden: 1.	2.
M 224	226	257.

Das Pikrat des Methenyldiphenylamidin wurde wie die schon früher erwähnten erhalten, es kristallisiert in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzp. 187°, die in Wasser, Alkohol leicht, in heifsem Eisessig sehr leicht, in kaltem schwer löslich sind.

0,2187 g Substanz gaben bei 11° C. und 768 mm Druck 29,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 16,47 %	16,27 %.

Das Platindoppelsalz erhält man durch Fällen mit $PtCl_4$ aus Eisessiglösung in kleinen hellgelben glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 228° (unter Bräunung).

0,1723 g Substanz gaben 0,0417 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 24,24 %	24,20 %.

Das Pikrat des Methenyldi-p-tolylamidin kristallisiert in gelben glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 211°.

0,2100 g Substanz gaben bei 13° C. und 758 mm Druck 27,5 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,45 %	15,33 %.

Das Platindoppelsalz wurde in goldgelben glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 211° unter Bräunung schmolzen.

0,1016 g Substanz gaben 0,0227 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 22,58 %	22,34 %.

Zum Vergleich mit dem Amidin vom Schmelzp. 132° wurde eine Löslichkeitsbestimmung gemacht, welche ergab, dafs in 50 ccm einer bei 16° C. gesättigten Petrolätherlösung

— 0,0507 g Substanz —

enthalten war.

Von Interesse war nun zu sehen, ob die bei den Methenylphenyl-p-tolylamidinen auftretenden Verhältnisse bei den Methenylphenyl-o-tolylamidinen wiederkehren.

Methenylphenyl-o-tolylamidin.

$C_6H_5N{=}CH{-}NHC_6H_4.CH_3$.

Ein Ansatz von 10 g Methenyldiphenylamidin mit einem kleinen Überschufs von o-Toluidin wurde anderthalb Stunde lang auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt erstarrte zu einem festen Kristallkuchen, der zerdrückt und auf einem Thonteller getrocknet wurde. Die Masse wurde mehrmals mit heifsem Petroläther ausgezogen; die Umsetzung war keine vollständige, es blieb eine schwerer lösliche Menge zurück, die sich in Alkohol und Petroläther leicht löste und daraus in langen Nadeln vom Schmelzp. 136° auskristallisierte; es war mithin nicht umgesetztes Methenyldiphenylamidin. Die o-Tolylverbindung hat den Schmelzp. 97—98°.

0,1417 g Substanz gaben bei 14° C. und 748 mm Druck 16,7 ccm N.

0,2557 g Substanz gaben 0,1549 g H_2O und 0,7528 g CO_2.

Berechnet auf $C_{14}H_{14}N_2$:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,29 %
H = 6,66 %	6,80 %
N = 13,33 %	13,62 %.

Das Platindoppelsalz bildet kleine gelbe Blättchen vom Schmelzp. 205 — 206°.

0,1094 g Substanz gaben 0,0257 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,49 %.

Das pikrinsaure Salz kristallisiert in feinen gelben Nadeln vom Schmelzp. 170°.

0,0760 g Substanz gaben bei 14,5° C. und 742 mm Druck 10,6 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,94 %	15,95 %.

Methenylphenyl-o-tolylamidin.

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_3\\N{=}CH{-}NHC_6H_5\end{matrix}.$$

10 g Methenyldi-o-tolylamidin wurden mit geringem Überschufs von salzs. Anilin mit etwas Alkohol eine Stunde

lang auf 100° erhitzt. Es zeigte sich aber, dafs eine Umsetzung nicht stattgefunden hatte.

Ein neuer Ansatz wurde nun mit freiem Anilin ca. drei Stunden lang auf 100° erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt erstarrte nach einiger Zeit zu einem Kristallbrei, der auf einem Thonteller getrocknet wurde und bei 105—110° schmolz. Die trockene Masse wurde mehrmals mit heifsem Petroläther ausgezogen, aus welchem ein Körper gewonnen wurde, der den Schmelzp. 98—99° hat. Auch hier war die Umsetzung keine vollständige; es blieb ein Rückstand, der, aus Alkohol und Ligroin umkristallisiert, bei 125—127° schmolz, nach einer zweiten Umkristallisation bei 129°, demnach auf nicht umgesetztes Methenyldi-o-tolylamidin hinwies.

0,2078 g Substanz gaben bei 14,5° C. und 745 mm Druck 23,9 ccm N.

0,3014 g Substanz gaben 0,1845 g H_2O und 0,8871 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,26 %
H = 6,66 %	6,85 %
N = 13,33 %	13,23 %.

Das Platindoppelsalz kristallisiert in kleinen Blättchen vom Schmelzp. 206°.

0,2356 g Substanz gaben 0,0552 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,42 %.

Das in gelben Nadeln kristallisierende Pikrat schmilzt bei 171—172°.

0,2160 g Substanz gaben bei 18° C. und 752 mm Druck 30,4 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,94 %	16,05 %.

Die Löslichkeitsbestimmung ergab, dafs vom Amidin $C_6H_5N=CH-NHC_6H_4.CH_3$ in 50 ccm der bei 15,5° C. gesättigten Petrolätherlösung

— 0,2176 g —,

vom Amidin $C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\N\cdot CH-NHC_6H_5\end{matrix}$ in 50 ccm der bei 15,5° C. gesättigten Petrolätherlösung

— 0,2254 g Substanz —

gelöst war, während vom Methenyldi-o-tolylamidin in 50 ccm einer bei 16° C. gesättigten Petrolätherlösung nur

— 0,0456 g Substanz —

enthalten war.

Diese Löslichkeitsbestimmungen zeigen, dafs aus dem Methenyldiphenylamidin und dem Methenyldi-o-tolylamidin durch Einwirkung von o-Toluidin bezw. Anilin andere Amidine entstanden sind, diese aber wieder unter sich gleich sind; aufserdem spricht noch für letzteres das Zusammenfallen der Schmelzpunkte der Platindoppel- und pikrinsauren Salze.

Methenylphenyl-o-tolylamidin

$C_6H_5N{-}CH{-}NHC_6H_4.CH_3$

aus o-Formtoluid und Anilin mit PCl_3.

Entsprechende Mengen von o-Formtoluid und Anilin wurden mit überschüssigem PCl_3 versetzt und dem Reaktionsgemisch unter gleichzeitigem Erwärmen auf 100° etwas Wasser zugegeben, bis ein dicker Brei entstand. Derselbe wurde dann abgesaugt, mit NH_3 zersetzt, filtriert und mit Wasser gewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreſst und im Exsiccator getrocknet. Die etwas gelb gefärbte Masse wurde mit Petroläther ausgezogen und gab schöne Kristalle vom Schmelzp. 99—100°, die nochmals umkristallisiert bei 100° schmolzen.

0,0962 g Substanz gaben bei 16° C. und 758 mm Druck 11,1 ccm N.

0,1931 g Substanz gaben 0,1141 g H_2O und 0,5670 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,05 %
H = 6,66 %	6,56 %
N = 13,33 %	13,39 %.

Das in gelben Nadeln kristallisierende Pikrat schmolz bei 168—169°.

0,1126 g Substanz gaben bei 19° C. und 746 mm Druck 16,00 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N 15,94 %	16,00 %.

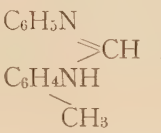
Das Platindoppelsalz schmolz bei 206—207°.

0,1592 g Substanz gaben 0,0372 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,36 %.

In 50 ccm einer bei 16° C. gesättigten Petrolätherlösung waren von dem freien Amidin 0,2224 g gelöst.

Die Schmelzpunkte der Platindoppelsalze und Pikrate, sowie die Löslichkeitsbestimmungen ergeben, dafs die beiden vorherbeschriebenen Amidine mit diesem Amidin vom Schmelzp. 100° identisch sind und mithin die

Konstitution  haben.

Methenylphenyl-o-tolylamidin

aus Formanilid, o-Toluidin und PCl_3.

Entsprechende Mengen von Formanilid und o-Toluidin wurden mit PCl_3 versetzt und weiterbehandelt wie die entsprechenden Ansatze des p-Toluidins. Das rohe Amidin wurde aus Petroläther und Benzol umkristallisiert und hat den Schmelzp. 109—110°.

0,1421 g Substanz gaben bei 17° C. und 750 mm Druck 16,8 ccm N.

0,1287 g Substanz gaben 0,0748 g H_2O und 0,3788 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C = 80,00 %	80,27 %
H = 6,66 %	6,45 %
N = 13,33 %	13,44 %.

Das in kleinen Blättchen kristallisierende Platindoppelsalz schmilzt bei 209—210°.

0,1282 g Substanz gaben 0,0302 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 23,42 %	23,55 %.

Das Pikrat kristallisiert in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°.

$0{,}_{0952}$ g Substanz gaben bei 22° C. und 754 mm Druck $13{,}_{8}$ ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N $15{,}_{94}$ %	$16{,}_{26}$ %.

Das Methenylphenyl-o-tolylamidin von 100° geht jedenfalls durch Erhitzen in das Amidin von 110° über, denn nach zweistündigem Erhitzen in Petroläther stieg der Schmelzpunkt auf 106—108°; es wurde dieselbe Lösung noch weitere zwei Stunden erhitzt, jedoch trat während des Auskristallisierens Zersetzung ein.

Schlufs.

Durch die vorliegende Untersuchung ist mit Sicherheit nachgewiesen, dafs disubstituierte aromatische Amidine $RN{=}CH{-}NHR_1$ mit aromatischen Basen RNH_2, bezw. deren salzs. Salzen, gemischte Amidine erzeugen, dafs

1) Methenyldiphenylamidine + p-Toluidin,
2) Methenyldi-p-tolylamidin + salzs. Anilin

isomere Methenylphenyl-p-tolylamidine ergeben, welche den aus

p-Formtoluid + Anilin und
Formanilid + p-Toluidin

durch Einwirkung von PCl_3 entstehenden isomer sind. Diese aus den Formylverbindungen und Aminen mit PCl_3 hergestellten Amidine zeigen eine Schmelzpunktdifferenz von 4°, zeigen aber in Löslichkeit, Platindoppelsalzen und pikrinsauren Salzen genügend grofse Verschiedenheiten, um als isomer gelten zu können.

Die Methenylphenyl-o-tolylamidine zeigen teilweise ein anderes Verhalten.

Die aus Methenyldiphenylamidin + o-Toluidin und aus Methenyldi-o-tolylamidin + Anilin entstehenden Methenylphenyl-o-tolylamidine sind in Schmelzpunkten und Salzen fast ganz, in Löslichkeit gänzlich übereinstimmend. Mit dem aus o-Formtoluid + Anilin mit PCl_3 dargestellten Amidin sind sie nach Schmelzpunkt, Löslichkeit und Salzen identisch. Von dem letzteren weicht nun das aus Formanilin + o-Toluidin mit PCl_3 entstehende Methenylphenyl-o-tolylamidin in Schmelzpunkt, Löslichkeit und Salzen sehr ab.

Die Untersuchung der aus den Formylverbindungen und Aminen mit PCl_3 hergestellten Amidine hat ergeben, dafs

1) die Methenylphenyl-p-tolylamidine in den Schmelzpunkten eine Differenz von 4°,
   die Methenylphenyl-o-tolylamidine eine von 9—10° aufzeigen,
2) in der gleichen Menge Lösungsmittel unter gleichen Umständen von dem niedriger schmelzenden Amidin stets die doppelte Menge Substanz gelöst war,
3) in den Schmelzpunkten der Platindoppelsalze und pikrinsauren Salze Differenzen auftreten, so dafs man nicht umhin kann, die entstandenen Methenylphenyl-p-tolylamidine, bezw. die Methenylphenyl-o-tolylamidine als isomer anzusehen.

Da nun aber aufserdem das niedriger schmelzende Methenylphenyl-p-tolylamidin durch Erhitzen in Petroläther in das höher schmelzende übergeführt werden kann, auch durch gleiche Behandlung der Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Methenylphenyl-o-tolylamidin um 6—8° stieg, so ist die Annahme einer durch Umkristallisieren aus Alkohol verursachten Umlagerung der v. Pechmannschen Benzenylphenyltolylamidine durch vorliegende Umlagerung kräftig unterstützt.